

DERWENT- 1990-332402

ACC-NO:

DERWENT- 199044

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electroconductive polymer material - prepd. by oxidn. polymerisation of aniline dispersion in water in presence of non-anionic and/or amphoteric polymers surfactant(s) etc.

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0060528 (March 13, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02240139 A	September 25, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02240139A	N/A	1989JP-0060528	March 13, 1989

INT-CL (IPC): C08G073/00, C08L079/00 , H01B001/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02240139A

BASIC-ABSTRACT:

An aq. polyaniline dispersion is prepd. by oxidn. polymerising an aniline cpd. in water in the presence of cpd(s). of non-ionic polymer, amphoteric polymer, cationic surfactant, nonionic surfactant, anionic surfactant or amphoteric surfactant, it is dried to provide electroconductive polymer film.

The aniline cpd. is pref. e.g. aniline or N-methyl-, N-ethyl- or N-phenyl aniline, methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, etc. aniline. The oxidn. polymerisation is carried out in the presence of a catalyst (e.g. FeCl₃, CuCl₂, Fe₂(SO₄)₃, CuSO₄, PbO, MnO₂, MnO₂, etc. in a mol. ratio = 0.01-10) in water or an aq. organic solvent (e.g. ethanol, methanol, acetonitrile, dimethyl sulphate, N,N-dimethyl-acetamide, etc.). The nonionic polymer is pref. e.g. hydroxyethyl-cellulose, carboxymethylcellulose, methylcellulose, dextran, polyvinyl alcohol, etc. The amphoteric polymer is pref. e.g. gelatin treated by lime, acid-hydrolysed gelatine, etc. The non-ionic or amphoteric polymer is used in an amt. = 1-300 wt.%. The surfactant is used in an amt. = 0.01-50 wt.%. oxidation polymerisation is carried out at 0-100 deg.C for 1-100 hrs. and the formed aq. dispersion is opt. treated by dialysis or ultrafiltration.

USE/ADVANTAGE - The aq. polyaniline dispersion has good storage stability and provides electroconductive film having high conductivity. The film is used in batteries, capacitors, antistatic agents, electromagnetic wave-blocking film, electronic devices, electrochromic elements.

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE-TERMS: ELECTROCONDUCTING POLYMER MATERIAL PREPARATION OXIDATION POLYMERISE ANILINE
DISPERSE WATER PRESENCE NON ANION AMPHOTERIC POLYMER SURFACTANT

DERWENT-CLASS: A18 A26 A85 L03 V04 X12 X16 X25

⑫ 公開特許公報(A) 平2-240139

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 73/00
C 08 L 79/00
H 01 B 1/12

識別記号

NTB
LQZ

庁内整理番号

8830-4 J
8830-4 J
7364-5 G

⑬ 公開 平成2年(1990)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ポリアニリン系水分散液の製造方法及びそれを用いた導電性高分子材料

⑮ 特 願 平1-60528

⑯ 出 願 平1(1989)3月13日

⑰ 発 明 者 船 津 英 二 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアニリン系水分散液の製造方法及びそれを用いた導電性高分子材料

2. 特許請求の範囲

(1) 非イオン性高分子、両性高分子、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる一種又は二種以上の化合物の存在下でアニリン系化合物を酸化重合することを特徴とするポリアニリン系水分散液の製造方法。

(2) 特許請求の範囲第(1)項記載のポリアニリン系水分散液を乾燥してなる導電性高分子材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリアニリン系水分散液を製造する方法及びポリアニリン系導電性高分子材料に関する。詳しくは、選ばれた分散剤又は、界面活性剤の存在下でアニリン系化合物を酸化重合して、ポリアニリン系水分散液を製造する方法及びそれを

乾燥してなるポリアニリン系導電性高分子材料に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、従来より導電性を示すことが知られてきたπ電子共役系を有する高分子化合物、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどが電気工学や電子工業の分野において、電池、コンデンサー、帯電防止材料、電磁波遮蔽材料、電子デバイス、エレクトロクロミック素子等の各種の導電性材料として検討されている。

上記の導電性高分子のうちポリピロールやポリアニリン等は、ポリアセチレンに比べて空気中で安定性が良好で酸化劣化が極めて少ないため、この特性を生かして、広い分野での応用がなされている。

これらポリピロールやポリアニリン等の製造方法としては、酸化剤を使用して化学的に酸化重合する方法、電気化学的に酸化重合(電解重合)する方法が知られている。例えば、A.G.Macdiarmid

らはモレキュラー・クリスタルズ・アンド・リキッド・クリスタルズ (Molecular Crystals and Liquid Crystals) 第121巻、第173頁 (1985年) で、アニリンを塩酸酸性下で過硫酸アンモニウムにより酸化すると、黒色粉末の重合物が析出することを報告している。また、Diazらはジャーナル・オブ・エレクトロアナリティカル・ケミストリー (Journal of Electroanalytical Chemistry) 第111巻、第111頁 (1980年) で、アニリンを硫酸水溶液中で電解重合すると、陽極上にポリアニリンがフィルム状に析出することを報告している。さらに、T. Boaschiらは、ジャーナル・オブ・パワー・ソース (Journal of Power Sources) 第24巻、第185頁 (1988年) で、アニリン塩酸塩を水中で過硫酸アンモニウムにより化学的に酸化重合する方法とアニリンを硫酸と硫酸ナトリウムの存在下で電解重合する方法でポリアニリンが得られることを報告している。

しかしながら、上記の化学的酸化重合により得

ポリアニリン系水分散液の製造の一例は、米国特許第4,237,194号に示されているが、水と混和しうる有機溶媒に溶解したポリアニリンをラテックスと混合し、その後、有機溶媒を除去してポリアニリン会合ラテックスを形成し、さらに酸の添加によりポリアニリン塩会合ラテックスを形成するものであり、複雑な多くの操作が必要で、本発明のように容易に水分散液を合成できるものではなかった。

また、米国特許第4,731,408号には、アニオン性の表面特性を有するポリマーの存在下で導電性高分子フィルムとして被覆可能な高分子分散物を製造する方法が開示されているが、これらの水分散液から得られる成形体である導電性高分子は電気伝導度が低いという欠点を有しており、一層の向上が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、ポリアニリン系化合物の成形性能に劣るという問題点を解決した安定なポリアニリン系水分散液を製造することにある。

られた導電性高分子は、不溶不融の粉末又は塊であるために、それ自体の成形性能に劣っており、このような導電性高分子を導電性材料として利用するには、適当なバインダーに分散するか、圧縮成形による加工を行うなどの必要があるという不便さがあつた。

また、上記の電解重合では、陽極上に導電性高分子がフィルム状で生成するため、電極の大きさに生成物の大きさが規制され、しかも、高価な設備を用いる必要からコスト高であるなどという不都合があつた。

本発明はポリアニリンを水分散液として製造することで、上記に示した成形性能に劣るという問題点を解決するものである。このような導電性高分子の水分散液は、スプレー被膜形成法、コーターによる表面コート法、押出成形法などにより塗布することが容易で、更にはエマルジョン等とブレンドすることもでき、乾燥により水を除去することでフィルム化することができるという利点がある。

更には、得られる成形体の電気伝導度が高い、ポリアニリン系化合物の安定な水分散液を製造することである。

更には、電気伝導度の高い導電性高分子材料を得ることにある。

〔問題点を解決する手段〕

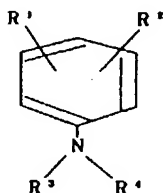
上記目的は、非イオン性高分子、両性高分子、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる一種又は二種以上の化合物の存在下で、アニリン系化合物を酸化重合して、ポリアニリン系水分散液を製造する方法及びそれを乾燥してなるポリアニリン系導電性高分子によって達成された。

以下、本発明のポリアニリン系水分散液の製造方法に関して説明する。

本発明の製造方法における酸化重合には、ラテックスの製造に用いられる乳化重合と同様の公知の化学的な酸化重合法で行うことができる。即ち、アニリン系化合物を水に溶解または分散し、

解媒（酸化剤）溶液を徐々に滴下することで得ることができる。例えば、フラスコの中にデキストラン、アニリン、濃塩酸及び蒸留水を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら、触媒として FeCl_3 の水溶液を滴下する方法である。

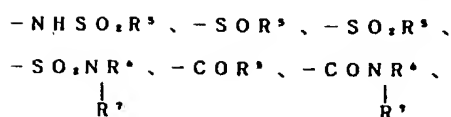
本発明において用いられるアニリン系化合物の好ましい化合物は、以下の一般式（1）で示される。



(1)

ここで、 R^1 及び R^2 は水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基（縮略してもよい）、ニトロ基、シアノ基、 $-\text{NHCO}\text{R}^3$ 、

シルアミノ基（例えば、アセチルアミノ）、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル）、ジアルキルカルバモイル基（例えば、ジメチルカルバモイル）、アリールカルバモイル基（例えば、フェニルカルバモイル）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル）、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド）、アリールスルホンアミド基（例えば、フェニルスルホンアミド）、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基（例えば、エチルスルファモイル）、ジアルキルスルファモイル基（例えば、ジメチルスルファモイル）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）が挙げられ、この置換基が2個以上あるときは同じであっても異なってもよい。



複素置換基（例えば、トリアゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、フラン、ピリジン、キナリジン、ベンズオキサゾール、オキサゾール、ピリミジン、イミダゾール）を表す。 R^3 及び R^4 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^3 はアルキル基又はアリール基を表す。 R^4 及び R^3 は同じであっても異なってもよく、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

更に、上記の R^1 及び R^2 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基は更に置換されていてもよい。また、上記の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のアルキル基、アリール基も更に置換されていてもよい。これらの置換基の例としては、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル）、ア

上記アニリン系化合物の具体例としては、アニリン、 N -メチルアニリン、 N -エチルアニリン、 N -フェニルアニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、 n -プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、 n -ブチルアニリン、メトキシアニリン、エトキシアニリン、 n -プロポキシアニリン、フェニルアニリン、トルイルアニリン、ナフチルアニリン、フェノキシアニリン、メチルフェノキシアニリン、ナフトキシアニリン、アミノアニリン、フェニルアミノアニリン、メチルフェニルアミノアニリン、ジメチルアミノアニリン、ジエチルアミノアニリン、ジフェニルアミノアニリン、フェニルナフチルアミノアニリンが挙げられる。

本発明においてアニリン系化合物を酸化重合させるために使用する触媒としては、一般に用いられる公知のものを用いることができる。例えば、塩化第二鉄、塩化第二銅などの塩化物、硫酸第二鉄、硫酸第二銅などの硫酸塩、二酸化鉛、二酸化マンガンなどの金属酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの過酸化物、

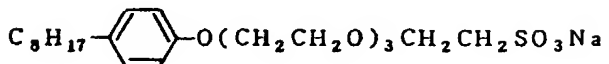
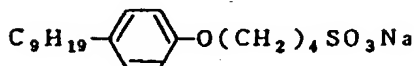
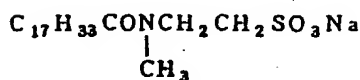
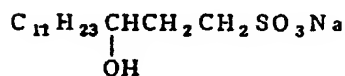
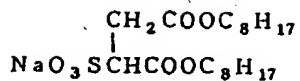
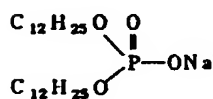
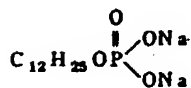
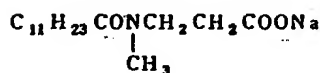
ベンゾキノンなどのキノン類、沃素、臭素などのハロゲン、フェリシアン化カリウムなどが挙げられる。これらの具体例は、特開昭63-213518号、同63-193926号、同62-116665号、同62-104832号、同63-215717号、同63-69823号、同63-101415号、同60-58430号等にも記載されている。触媒の量はアニリン系化合物の特性と使用される触媒により変化する。しかしながら、一般には、触媒/アニリン系化合物のモル比率は0.01から10の範囲であり、好ましくは、1から5の範囲である。

本発明で用いることのできる溶媒は、蒸留水、イオン交換水等の水であるが、本発明の効果を奏する範囲において水と混和しうる有機溶剤（例えば、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル、ジメチル硫酸、N、N-ジメチルアセトアミド）を混合して使用してもよい。

本発明において用いられる分散剤の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

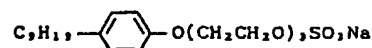
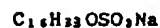
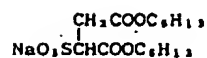
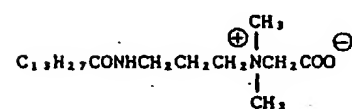
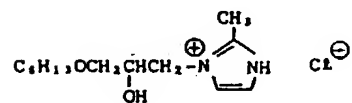
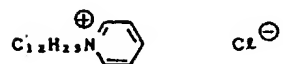
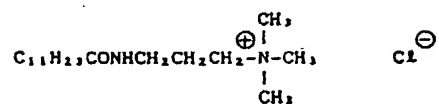
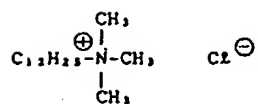
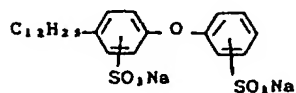
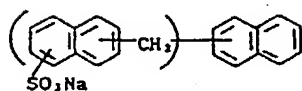
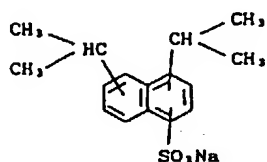
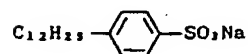
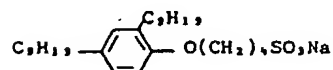
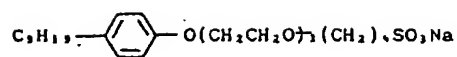
また、本発明に用いられる界面活性剤の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

アニオン性界面活性剤の例としては以下のものが挙げられる。

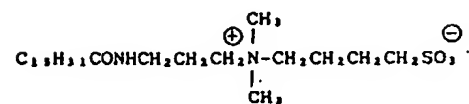
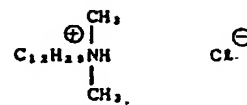


非イオン性高分子の例としては、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、デキストラン、プルラン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

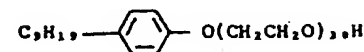
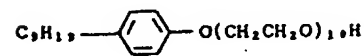
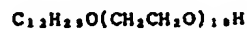
両性高分子の例としては、ゼラチン（石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物、アシル化ゼラチン等）、コラーゲン、グロブリン、アルブミン、カゼイン等が挙げられる。



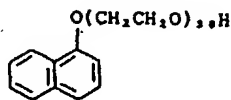
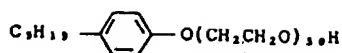
カチオン性界面活性剤の例としては以下のものが挙げられる。



非イオン性界面活性剤の例としては以下のものが挙げられる。

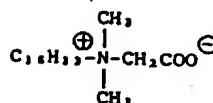
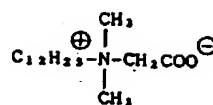
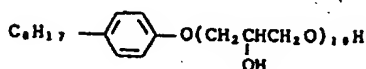


両性界面活性剤の例としては以下のものが挙げられる。

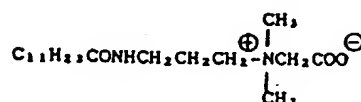


ポリオキシエチレンソルビタントリス
テアリン酸エステル

$n = 30$



レシチン



ポリアニリン系化合物の分散に用いられる非イオン性高分子、両性高分子の量は、アニリン系化合物に対して1~300重量%、好ましくは5~200重量%である。また、界面活性剤はアニリン系化合物に対して0.01~50重量%、好ましくは0.1~20重量%用いる。好ましくは、非イオン性高分子、両性高分子からなる群より選ばれた分散剤の存在下で重合する製造方法である。

酸化重合における反応温度は、0~100℃、好ましくは5~50℃である。反応時間は、反応温度と関連するが、通常0.1~100時間、好ましくは0.1~50時間である。

本発明の水分散液は、透析、限外濾過等の処理をして用いても良い。

また、本発明の水分散液には、成形体の導電性をさらに向上させるために、導電性化合物を添加することができる。これらの導電性化合物は、酸化重合の前後もしくはその両方に添加してもよいが、重合前もしくは重合の前後の両方に添加されるのが好ましい。更に透析、限外濾過等の処理を

する場合には処理後に加えてもよい。

本発明で用いることのできる導電性化合物としては、アルカリ金属カチオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)、 NO^+ 、 NO_2^+ カチオン、オニウムカチオン (Et_4N^+ 、 Bu_4N^+ 、 Bu_3P^+ 等) と負イオン (BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 PP_6^- 、 ClO_4^- 、 AlF_6^- 、 AlP_6^- 、 NIP_6^- 、 ZrP_6^{2-} 、 TiP_6^{2-} 、 TiP_6^{3-} 、 $\text{B}_6\text{Cl}_{11}^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 HSO_4^- 、 SO_3^{2-} 等) からなる塩、スルホン酸アニオン ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 等) を含む塩、 HCOOLi のようなカルボン酸アニオンを含む塩、 FeCl_2 のような塩化物、および有機アミン、無機酸 (例えば、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HBP_6)、有機酸 (例えば、トルエンスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸のようなスルホン酸、辛酸、酢酸、ポリアクリル酸のようなカルボン酸) がある

いはこれらの塩 ( $\cdot \text{HCl}$ など) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の水分散液は高分子化合物とブレンドして用いることができる。本発明でブレンドできる高分子化合物としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等の合成樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等の合成ゴム、ポリ酢酸ビニル系エマルジョン、ポリスチレン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル系エマルジョン等の合成樹脂エマルジョン等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

本発明の水分散液は、公知の塗布方法(例えば、ディップコート、ローラーコート、バーコート、スピンコート、カーテンコート、ギーサーコートなど)、スプレーによる被膜形成法、押出成形方法等及び公知の乾燥法を用いて導電性高分子材料

も粒子の沈降や凝集はなかった。さらに、腐敗も見られなかった。

合成例2

界面活性剤として、ラウリル硫酸ナトリウム0.01g、導電性塩としてベンゼンスルホン酸トリブチルアンモニウム塩10gをアニリンとともに添加した以外は合成例1と同様に合成及び透析した結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径55nm)を得た。

合成例3

デキストランの代わりにポリビニルピロリドン6g、アニリンの代わりにo-トルイジン12gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に腐敗も粒子の凝集も見られない安定なポリ(o-トルイジン)水分散液(平均粒径70nm)を得た。

合成例4

デキストランの代わりに $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ 0.05g、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の代わりに過硫酸アンモニウム25gを使用した以外は合成例

に容易に加工することができる。

以下、具体例に基づいて本発明を詳述する。

合成例1


300mlの3ッ口フラスコにデキストラン5g、アニリン10g、濃塩酸15g及び蒸留水100mlをとり、窒素雰囲気下で攪拌しながら、室温でこの溶液に、蒸留水30mlに溶解した29gの $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を30分間にわたって滴下した。

滴下とともに発熱し、反応液は黒色に変化した。さらに、2時間攪拌した後、透析を2日間行い(VISKASE SALES CORP CELLULOSE TUBING C-65三光純薬工業製を使用)、ポリアニリンの水分散液を得た。

得られたポリアニリン粒子の平均粒径は、60nmであった(COULTER-N4型サブミクロン粒子分析装置(コールターエレクトロニクス製)で測定)。また、この水分散液は、保存を20℃および5℃のどちらの温度で行っても安定であり、3ヶ月経過後どちらの温度で行った場合

1と同様にして合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径100nm)を得た。

合成例5

デキストランの代わりに $C_{12}H_{25}$  SO_3Na

0.01gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径85nm)を得た。

合成例6

デキストランの代わりにヒドロキシエチルセルロース6g、アニリンの代わりにo-アニシジン13.5g、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の代わりに25gの過硫酸アンモニウムを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリ(o-アニシジン)水分散液(平均粒径110nm)を得た。

合成例7

デキストランの代わりにヒドロキシエチルセル

ロース6g、アニリンの代わりに α -アニシジン13.5gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリ(α -アニシジン)水分散液(平均粒径100nm)を得た。


合成例8

デキストランの代わりにゼラチン5gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径75nm)を得た。

合成例9

デキストランの代わりにポリビニルアルコール(ポバール205(クラレ製)けん化度88%)5gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径65nm)を得た。

合成例10

デキストランの代わりに $C_{10}H_{11}SO_3Na$ 

ポリ酢酸ビニルエマルジョン20gとブレンドした。このブレンドした水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ25 μ のフィルムを得た。そのフィルムの電気伝導度は、 $10^{-10} S/cm$ であった。

実施例3

合成例3で得たポリ(α -トリイジン)水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、ポリ(α -トリイジン)をフィルム化することができた。フィルムは厚さ30 μ の黒色であり、電気伝導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例4

合成例4で得たポリアニリン水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ35 μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例5

合成例5で得たポリアニリン水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ30 μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝

導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

0.01gとポリビニルアルコール(ポバール205(クラレ製)けん化度88%)5gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径60nm)を得た。

合成例11

濃塩酸の代わりにHBF₄20gを使用した以外は合成例1と同様に合成及び透析をした結果、合成例1と同様に安定なポリアニリン水分散液(平均粒径80nm)を得た。

実施例1

合成例2で得たポリアニリン水分散液をガラス上に塗布し、窒素雰囲気下で乾燥し、その後、50℃に加熱しながら減圧乾燥をすることでドーピングされたポリアニリンをフィルム化した。フィルムは厚さ35 μ で黒色であった。4端子法によりそのフィルムの電気伝導度を測定したところ、その値は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例2

合成例1で得たポリアニリン水分散液10gを

導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例6

合成例6で得たポリ(α -アニシジン)水分散液にLiClO₄3gを添加した後、これを実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ25 μ で黒色のポリ(α -アニシジン)のフィルムを得た。電気伝導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例7

合成例7で得たポリ(α -アニシジン)水分散液にKBF₄3.5gを添加した後、その中から10gをとり、これとポリスチレンエマルジョン10gとをブレンドした。このブレンドした水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ40 μ のポリ(α -アニシジン)とポリスチレンとのブレンドフィルムを得た。電気伝導度は $10^{-11} S/cm$ であった。

実施例8

合成例8で得たポリアニリン水分散液を実施例1と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ40 μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝

導度は 10^{-3} S/cm であった。

実施例 9

合成例 9 で得たポリアニリン水分散液を実施例 1 と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ 25μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝導度は 10^{-3} S/cm であった。

実施例 10

合成例 10 で得たポリアニリン水分散液を実施例 1 と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ 40μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝導度は 10^{-3} S/cm であった。

実施例 11

合成例 11 で得たポリアニリン水分散液を実施例 1 と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ 60μ で黒色のポリアニリンのフィルムを得た。電気伝導度は 10^{-3} S/cm であった。

比較例 1

デキストランの代わりに第 4 級アンモニウム塩を有する水溶性高分子 P A S - H - 5 - L (日東紡績製) 20 g を使用した以外は合成例 1 と同様

が、電気伝導度は 10^{-3} S/cm と小さかった。

比較例 4

デキストランの代わりに $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ 0.05 g とポリアクリル酸水溶液 (20 重量%) 25 g 、 $\text{P e C l}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ の代わりに過硫酸アンモニウム 25 g を使用した以外は合成例 1 と同様にして合成及び透析をした結果、平均粒径 150 nm のポリアニリン水分散液を得た。しかしながら、この水分散液を 20°C で保存したところ、1 週間後には濁の発生が見られた。また、腐敗を防ぐために 5°C で保存したところ、3 週間後には濁が発生し、1 ヶ月後には凝集するといった安定性の悪いものであった。

水分散液製造直後に、この水分散液を実施例 1 と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ 20μ で黒色のポリアニリンフィルムを得ることができたが、電気伝導度は 10^{-3} S/cm と小さかった。

以上のように、本発明の水分散液は 3 ヶ月でも安定であるが、比較例において水分散化できたものでもその水分散液は、 20°C で保存したり、腐

にして合成を行ったところ、黒色の固形物が沈澱し、ポリアニリン水分散液を得ることはできなかった。

比較例 2

デキストランの代わりにポリアリルアミン塩酸塩 P A A - H C l - 3 S (日東紡績製) 5 g を使用した以外は合成例 1 と同様にして合成を行ったところ、黒色の固形物が沈澱し、ポリアニリン水分散液を得ることはできなかった。

比較例 3

デキストランの代わりにポリアクリル酸水溶液 (20 重量%) 25 g を使用した以外は合成例 1 と同様にして合成及び透析をした結果、平均粒径 200 nm のポリビニール水分散液を得た。しかしながら、腐敗を防ぐために 5°C で保存したところ、2 週間後には濁が発生し、3 週間後には凝集するといった安定性の悪いものであった。

水分散液製造直後に、この水分散液を実施例 1 と同様に塗布及び乾燥することで、厚さ 35μ で黒色のポリビニールフィルムを得ることができた

腐敗を防ぐために 5°C で保存したりすると不安定であり、本発明の分散剤又は界面活性剤の存在下での酸化重合が特異的に安定な水分散液を製造することができることがわかるであろう。また、このように安定な水分散液から作成した導電性高分子フィルムが良好な電気伝導度を有していることもわかるであろう。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば安定なポリアニリン系化合物の水分散液を製造することが可能となり、かつ電気伝導度の高い導電性高分子材料を得ることが出来る。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

手続補正書

特開平2-240139 (10)

平成 / 年 6 月 30 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 / 年 特 願 第 60528 号
2. 発明の名称 ポリアニリン系水分散液の製造方法及びそれを用いた導電性高分子材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 寛



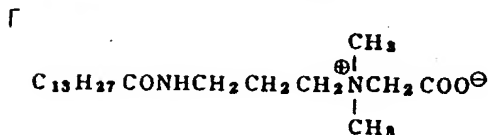
連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式
書 寄

中
島

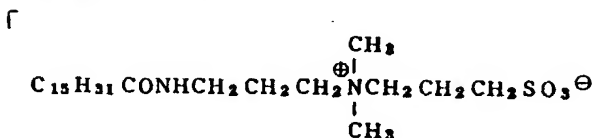


- 3) 第 / 7 頁下から / 行目の



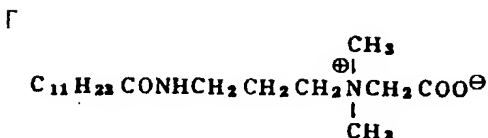
を削除する。

- 4) 第 / 7 頁 / 行目の



を削除する。

- 5) 第 20 頁下から / 行目の



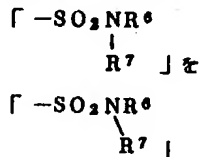
」の後に

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

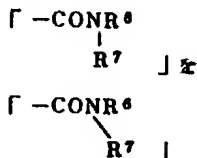
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第 5 頁 2 行目の

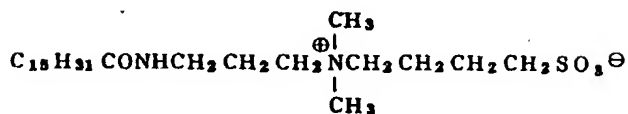
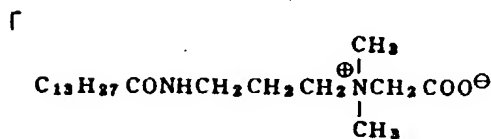


と補正する。

- 2) 第 5 頁 2 行目の



と補正する。



を挿入する。

- 6) 第 27 頁 / 3 行目の

「ポパール」を

「PVA-」

と補正する。

- 7) 第 27 頁 / 行目の

「ポパール」を

「PVA-」

と補正する。